

OS POLIMORFOS DE CARBONATO DE CÁLCIO – UMA SÍNTESE FÁCIL DE ARAGONITA

Karl E. Bessler* e Laécio C. Rodrigues

Instituto de Química, Universidade de Brasília, CP 04478, 70904-970 Brasília – DF, Brasil

Recebido em 21/3/07; aceito em 21/6/07; publicado na web em 19/12/07

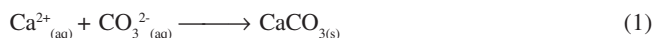
THE POLYMORPHS OF CALCIUM CARBONATE – AN EASY SYNTHESIS OF ARAGONITE. Aragonite is a metastable polymorph of calcium carbonate. The calcareous exoskeletons of some organisms like corals or molluscs consist essentially of aragonite. The questions of how, and why these organisms prefer the thermodynamically unstable aragonite for the construction of their hard shells are discussed. The importance of the biomineralization process for the development of new materials is outlined. In the experimental part, a very simple synthesis of polycrystalline aragonite is performed, using carbonated mineral water available at the market. The synthesized aragonite is easily identified by its infrared spectrum.

Keywords: polymorphism; aragonite; synthesis.

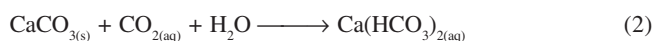
INTRODUÇÃO

O carbonato de cálcio (CaCO_3) apresenta-se em três modificações minerais. A calcita é um dos minerais mais comuns, sendo o constituinte principal de vastas formações de rochas sedimentares de calcário. O mineral aragonita foi descoberto e identificado, em 1797, na região de Aragón, Espanha, de onde veio o seu nome. A ocorrência de aragonita está vinculada a determinadas circunstâncias físico-químicas durante sua formação. Por exemplo, é frequentemente encontrado em depósitos calcários que resultam de águas termais. O terceiro polimorfo, a vaterita, é um mineral bem mais escasso. Um resumo completo sobre o polimorfismo calcita/aragonita, considerando a literatura até 1971, encontra-se em Lippmann¹. Historicamente, a ocorrência de carbonato de cálcio em forma dos dois minerais, calcita e aragonita, foi um dos primeiros e mais discutidos exemplos de polimorfismo¹. Em 1893, Le Chatelier aplicou às propriedades físicas desses dois polimorfos o princípio que hoje leva o seu nome². Considerando que a aragonita é mais densa que a calcita e aquela se transforma irreversivelmente em calcita a 400 °C, Le Chatelier concluiu que a aragonita deveria ser termodinamicamente estável a baixa temperatura e alta pressão. Dados e cálculos mais recentes mostram que à pressão atmosférica, calcita é a modificação termodinamicamente estável em todas as temperaturas e, que a 25 °C, aragonita se torna estável somente acima de 2900 atmosferas de pressão¹.

Para sintetizar a aragonita não se precisa recorrer a altas pressões. Em princípio, temos duas opções para precipitar carbonato de cálcio a partir de soluções aquosas. A primeira consiste simplesmente em adicionar um carbonato solúvel a uma solução contendo um sal solúvel de cálcio (Equação 1).



Na segunda, CaCO_3 é solubilizado em água saturada com CO_2 , formando $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (Equação 2). Quando o gás carbônico é liberado dessa solução para a atmosfera, a reação se inverte com reprecipitação de CaCO_3 .



Apesar da calcita ser a modificação termodinamicamente estável em todas as temperaturas, a tendência de formação de aragonita a partir de soluções aquosas aumenta com a temperatura. Desta maneira, quando a precipitação é realizada próxima à temperatura de ebulição da água, o precipitado consiste predominantemente de aragonita. A obtenção da modificação meta-estável aragonita é atribuída a efeitos cinéticos, isto é, nessas condições tanto a nucleação como o crescimento dos cristais de aragonita acontece mais rapidamente em comparação à calcita. Ainda foi evidenciado que a presença de cátions de Mg^{2+} na solução favorece a formação de aragonita enquanto outros cátions ou ânions não apresentam esse efeito¹.

Biomineralização

É bem conhecido que diversos organismos utilizam carbonato de cálcio como “material de construção” para as partes duras (exoesqueletos ou cascas de ovos). Observa-se que os exoesqueletos carbonáticos de corais e moluscos (conchas, Figuras 1 e 2) consistem preferencialmente de aragonita. As cascas de ovos de aves são formadas quase exclusivamente de calcita, enquanto os ovos de répteis têm casca de aragonita. Muitas vezes o material é constituído de compostos em camadas alternadas de calcita, aragonita e matéria orgânica (proteínas). Exemplos bem conhecidos desses sofisticados compostos são a madrepérola e as pérolas das ostras, apreciadas pelos seus brilhos irisantes inconfundíveis. Como é que esses organismos conseguem “driblar” a termodinâmica depositando aragonita a temperatura ambiente? A explicação clássica é que a nucleação de aragonita acontece na superfície de membranas proteínicas que possuem morfologia adequada, atuando como matrizes. Estudos mais recentes revelam que a nucleação é induzida seletivamente (calcita ou aragonita) por proteínas polianiónicas solúveis, próprias dos respectivos organismos³. Outra questão interessante é, por que alguns organismos preferem a aragonita para construir suas cascas? Certamente a aragonita apresenta alguma vantagem relacionada com a sobrevivência das espécies que, ao longo de milhões de anos de evolução, “aprenderam” a criar esse material. Qual seria essa vantagem? As propriedades físicas dos dois polimorfos são muito semelhantes (Tabela 1). A densidade e a dureza da aragonita são um pouco superiores às da calcita, fato que não representa uma vantagem significativa. Talvez a resposta esteja na forma dos cristais. Os cristais aciculares de aragonita

*e-mail: bessler@unb.br



Figura 1. Diversas conchas de bivalves encontradas na praia



Figura 2. Diversas conchas de caramujos encontradas na praia

são propensos a formar conjuntos entrelaçados. Desta maneira, o material policristalino de aragonita apresenta um considerável aumento de solidez ou maior resistência à quebra. Quem não conhece os “caramujos de porcelana” (Figura 2) que os pescadores vendem na praia como lembranças? A textura micro- ou nanoestruturada proporciona ainda um ganho de solidez a esses materiais. As biocerâmicas têm provocado interesse no desenvolvimento de novos materiais. Nos últimos anos, um número considerável de pesquisas foi dedicado à elaboração de metodologias para obtenção de

partículas de aragonita com morfologias específicas, semelhantes às encontradas nas biocerâmicas (síntese biomimética)⁵⁻⁷.

Espectros no infravermelho

Calcita e aragonita podem ser facilmente distinguidas pelos seus espectros de absorção no infravermelho⁸; inclusive misturas dos dois minerais podem ser analisadas quantitativamente por esta técnica⁹. A aplicação deste método é vantajosa em comparação com a difratometria de raios X, pois se precisa somente de 2 mg de substância. Além disso, um espectro é obtido em poucos minutos (inclusive o tempo de preparação da amostra). A seguir, explica-se porque é possível distinguir os dois polimorfos pelos espectros de infra-vermelho, apesar de que nos dois casos é o mesmo ânion carbonato que se manifesta nos espectros¹⁰.

O ânion carbonato tem a estrutura trigonal plana (simetria D_{3h}) e possui quatro vibrações fundamentais (Tabela 2). No ânion carbonato livre, não perturbado, apenas três vibrações são observadas. Por motivo de simetria, a vibração ν_1 é inativa no infravermelho, porém, é observada no efeito Raman. No estado sólido, em consequência das interações com os átomos da vizinhança, observam-se diversas alterações nos espectros. Em primeiro lugar podem ocorrer variações nas frequências de vibração. Mudanças mais drásticas originam-se em consequência das simetrias distintas do íon carbonato nos retículos cristalinos em relação à simetria do íon isolado.

No espectro da calcita aparecem apenas as três vibrações esperadas para o carbonato livre com as frequências deslocadas (Tabela 2). Isto se deve ao fato que a simetria do retículo é compatível com a simetria trigonal do íon carbonato. Em comparação, o espectro da aragonita apresenta algumas diferenças. Além das alterações das frequências de ν_2 e ν_3 , observa-se o surgimento de uma banda correspondente à vibração ν_1 , ausente no espectro da calcita e, a vibração ν_4 aparece desdobrada em dois componentes. O comportamento de ν_1 e ν_4 deve-se ao fato da simetria do íon carbonato na estrutura cristalina ser menor que a simetria do íon carbonato livre. Em consequência, ν_1 torna-se ativa no IV e ocorre o levantamento da degenerescência do modo ν_4 , o qual se desdobra em duas bandas. O mesmo comportamento é esperado para ν_3 , porém, o desdobramento não pode ser observado devido à largura da banda espectral. Maiores informações sobre os espectros vibracionais de carbonatos minerais podem ser encontradas no excelente livro de Farmer¹¹.

Tabela 1. Algumas propriedades físicas de calcita e aragonita^{1,4}

Mineral	Calcita	Aragonita
Densidade / g cm ⁻³	2,711	2,944
Dureza (Mohs)	3	3,5 - 4
Sistema cristalino – grupo espacial	Trigonal - $R\bar{3}c$	Ortorrômbico - $Pnma$
Forma cristalina mais comum	Romboedros ou prismas	Prismas aciculares
Número de coordenação do Ca	6 (octaédrico)	9
Distância média Ca-O / pm	236	252,8
Solubilidade em H ₂ O pura (pK _s) a 25 °C e 1 bar	8,35	8,22

Tabela 2. Vibrações fundamentais do ânion carbonato observadas nos espectros no infravermelho de calcita e aragonita (valores em cm⁻¹)

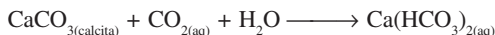
Denominação das vibrações	Simetria	CO ₃ ²⁻ em solução ¹⁰	Calcita	Aragonita
ν_1 - Estiramento simétrico $\nu_s(\text{CO})$	A_1'	---	---	1083
ν_2 - Deformação angular fora do plano $\gamma(\text{CO}_2)$	A_2''	880	876	857
ν_3 - Estiramento anti-simétrico $\nu_{as}(\text{CO})$	E'	1451	1420	1474
ν_4 - Deformação angular no plano $\delta_d(\text{OCO})$	E'	701	712	712/700

PARTE EXPERIMENTAL

Princípio

A síntese da aragonita é realizada em duas etapas:

1) preparação de uma solução de bicarbonato de cálcio por solubilização de carbonato de cálcio em água saturada com dióxido de carbono (água mineral gaseificada, adquirida no mercado).



2) Precipitação de CaCO_3 em forma de aragonita por aquecimento da solução acima de 80 °C.



Materiais e equipamentos

Carbonato de cálcio p.a. precipitado em pó; amostras de águas minerais gaseificadas do mercado (embalagens de 400-600 mL); banho-maria; espectrômetro de infravermelho; um microscópio (opcional).

Procedimento

Adicione rapidamente 500 mg de carbonato de cálcio à garrafa de água gaseificada e feche-a imediatamente. Agite a garrafa vigorosamente e deixe-a em repouso durante alguns dias, com agitação ocasional, até a completa solubilização do CaCO_3 . Retire uma alíquota de 100 mL da solução sobrenadante e aqueça a mesma imediatamente em banho-maria acima de 80 °C durante 2 h. Opcionalmente o CO_2 de uma outra alíquota de 100 mL pode ser eliminado a temperatura ambiente, passando uma corrente de nitrogênio até se observar a precipitação de CaCO_3 (aproximadamente 2 h), secar o precipitado e registrar um espectro no infravermelho. Neste caso o produto é calcita em vez de aragonita. Após esfriar, decante e descarte o líquido sobrenadante e seque o precipitado na estufa durante 30 min a 120 °C. Se tiver um microscópio disponível, observe a morfologia do sólido obtido. A aragonita apresenta-se sob forma de agulhas entrelaçadas (Figura 3), ao contrário da calcita, que cristaliza em blocos isolados.

Registre um espectro no infravermelho (na faixa de 4000 a 400 cm^{-1}) do sólido (pastilhas em KBr de 2 mg da amostra). Identifique o produto comparando o espectro obtido com os espectros de referência de calcita e de aragonita (Figura 4).

RESULTADOS

O experimento foi realizado com sucesso por alunos da disciplina Laboratório de Química Inorgânica do Curso de Graduação em Química da Universidade de Brasília no ano letivo de 2006. Pelo método descrito são obtidos de 60 a 70 mg de produto por cada amostra de água, mais que suficiente para sua caracterização. Em seis amostras de diferentes marcas de água mineral ou água gaseificada encontradas no mercado, os produtos obtidos foram identificados pelos seus espectros no infravermelho como aragonita.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Profa. S. N. Bão, Universidade de Brasília, por facilidades de microscopia e ao Prof. E. Gierth, Universidade Técnica de Clausthal, por uma amostra autêntica de aragonita mineral.

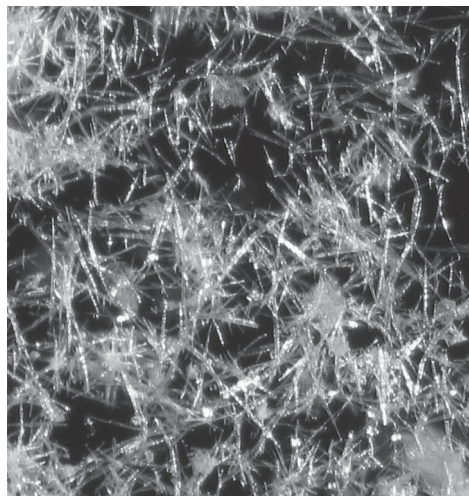


Figura 3. Microfotografia de aragonita sintética mostrando conjuntos entrelaçados de cristais aciculares

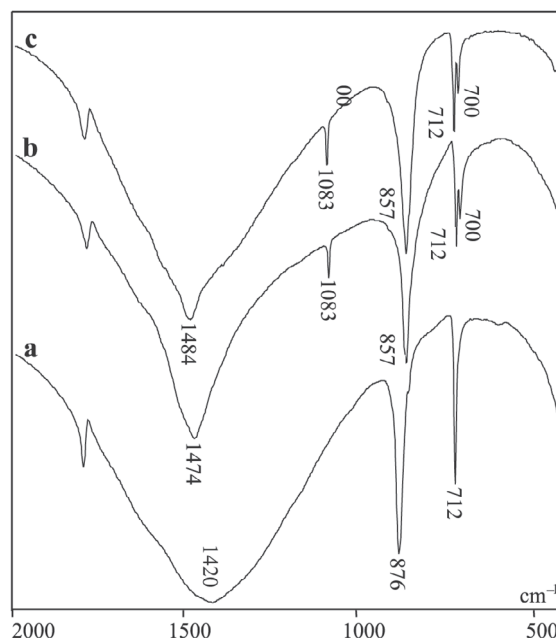


Figura 4. Espectros no infravermelho (pastilhas de KBr) de diversas amostras de CaCO_3 : a: calcita precipitada, b: aragonita mineral, c: amostra de aragonita obtida neste experimento

REFERÊNCIAS

1. Lippmann, F.; *Sedimentary Carbonate Minerals*, Springer: Berlin, 1973.
2. Le Chatelier, H.; *Compt. Rend.* **1893**, *116*, 390.
3. Belcher, A. M.; Wu, X. H.; Christensen, R. J.; Hansma, P. K.; Stucky, G. D.; Morse, D. E.; *Nature* **1996**, *381*, 56.
4. <http://www.mindat.org>, acessada em Janeiro 2007.
5. Mukkamala, S. B.; Anson, C. E.; Powell, A. K.; *J. Inorg. Biochem.* **2006**, *100*, 1128.
6. Nassif, N.; Gehrke, N.; Pinna, N.; Shirshova, N.; Tauer, K.; Antonietti, M.; Colfen, H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 6004.
7. Zhang, X.; Zhang, Z.; Yan, Y.; *J. Cryst. Growth* **2005**, *274*, 550.
8. Adler, H. A.; Kerr, P. F.; *Am. Mineral.* **1962**, *47*, 700.
9. Labbé, J. P.; Bédian, B.; Lédion, J.; *Analisis* **1984**, *12*, 514.
10. Weidlein, J.; Müller, U.; Dehnicke, K.; *Schwingungsspektroskopie – Eine Einführung*, Georg Thieme Verlag: Stuttgart, 1982.
11. Farmer, V. C., ed.; *The Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, London, 1974.